

# Catalyse Ziegler-Natta

## Application à la polymérisation de l'éthylène

En 1953, la découverte de catalyseurs à base d'organométalliques et de composés de métaux de transition a été l'un des faits majeurs de l'histoire des polymères (prix Nobel attribué à K. Ziegler et G. Natta en 1963).



Elle a permis en effet d'obtenir pour la première fois de nombreux polymères de structure bien définie : (polyéthylène haute densité, polypropylène, nombreux caoutchoucs synthétiques comme le polyisoprène 1-4 cis, imitation du caoutchouc naturel, etc.). De très nombreux brevets (100 000 environ) ainsi qu'un nombre impressionnant de publications attestent de la vitalité de la catalyse



Ziegler-Natta durant ces trente dernières années. Nous nous limiterons ici au cas du polyéthylène.

Plusieurs mécanismes ont été proposés mais, dans tous les cas, le site actif est porté par le métal de transition avec une liaison métal-carbone et un site libre de coordination.

## La nouvelle génération de catalyseurs

La nécessité industrielle de recourir à des procédés de fabrication les plus simples et le moins coûteux possible a dirigé naturellement la recherche vers des catalyseurs de plus en plus actifs (figure 1). En effet, les résidus catalytiques restent dans le polymère à l'issue de la réaction et sont actifs à teneur trop élevée. Ainsi faut-il :

**Ti, V < 10 ppm (sinon coloration du polymère,**

**problèmes de vieillissement, de toxicité dans le cas du vanadium)**

**Cl < 50 ppm (sinon pouvoir corrosif de la résine)**

Si les rendements sont suffisants, il n'est pas nécessaire d'épurer les polymères des résidus catalytiques d'où une économie et une plus grande simplicité du procédé.

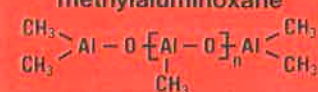
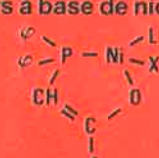
1 <sup>re</sup> génération	$\text{TiCl}_3 \cdot x\text{AlCl}_3$ / alkylaluminium	0,1 à 1 % Ti actif
2 <sup>e</sup> génération	association de composés de Ti et Mg (+ alkylaluminium)	1 à 20 % Ti actif
Catalyse supportée	Ex : $\text{TiCl}_3$ (ou $\text{TiCl}_4$ ) - $\text{MgCl}_2$ / $\text{AlEt}_3$ $\text{TiCl}_3$ et $\text{MgCl}_2$ isostructuraux	(valeurs citées : jusqu'à 70 %)
Catalyse non supportée	association de composés de Ti et V (+ alkylaluminium) Ex $\text{TiCl}_3 \cdot (x\text{AlCl}_3) \cdot \text{VCl}_3$ / $\text{AlEt}_3$	éléments Ti et V tous deux actifs
Catalyse homogène	$\text{Cp}_2\text{ZrX}_2$ / méthylaluminoxane $\text{X} = \text{CH}_3$ ou $\text{Cl}$ Cp = cyclopentadiényle ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ) méthylaluminoxane 	~ 70 % Zr actif
(en recherche actuellement)	catalyseurs à base de nickel 	copolymérisation possible avec monomères polaires

Figure 1. Développement des catalyseurs Ziegler-Natta.

## Sélectivité : catalyse "sur mesure"

La "sélectivité" a ici un double sens ; elle représente d'une part l'importance de la polymérisation par rapport aux autres réactions et, d'autre part, le contrôle de la structure moléculaire du polymère (masses moléculaires, branchements).

Les masses moléculaires peuvent être abaissés par addition d'hydrogène. Le nombre de branchements voulu peut être apporté par addition d'un comonomère ( $\alpha$ -oléfine comme le butène-1). On peut ainsi faire :

- du polyéthylène haute densité (entre 0,950 et 0,970)

- du polyéthylène moyenne densité (0,930 - 0,950)
- du polyéthylène basse densité (0,910 - 0,930)
- du polyéthylène très basse densité ( $< 0,910$ )

Le polyéthylène basse densité "linéaire" (PEbdl) se caractérise par l'absence de branches longues. Le catalyseur (nature du métal de transition, degré d'oxydation, ligands environnants, nature de l'alkylaluminium, caractère homogène ou non) joue un rôle décisif sur la sélectivité ; ainsi par exemple, le titane conduit, au contraire du vanadium, à des copolymères où la répartition des branchements est très hétérogène.

## Les principaux procédés

Type de procédé (1)	Conditions opératoires			Produit obtenu		
	Température (°C)	Pression	Solvant (2)	Aspect (3)	DMM (4)	Densités
Solution	élevée > 150	basse ou moyenne	S	G	étroite	PEbdl comonomère lourd (C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> )
Masse	élevée 180 - 260	élevée 800 bars	-	G	étroite	PEbdl et PEbd (5)
Suspension	modérée 80	basse	S	P	large	PEhd
Phase gaz (6)	modérée	basse	-	P PEbdl	moyenne	PEhd et

(1) Le procédé est particulièrement adapté aux produits cités à la colonne densités.

(2) S : présence de solvant ; (-) : absence de solvant.

(3) G : obtention directe sous forme de granulés.

P : obtention sous forme de poudre. La morphologie de la poudre dérive directement de celle du catalyseur

qui devra avoir une granulométrie étroite et une forme sphérique.

(4) DMM : distribution des masses moléculaires.

(5) Le procédé masse à haute température et haute pression est le seul capable de faire tous les polyéthylènes.

(6) Le réacteur est souvent à lit fluidisé.

## Quelques chiffres de production (en milliers de tonnes, 1986)

(d'après *Informations Chimie*, n° 287 (oct. 1987), p.141-144)

	France	Europe	Japon	USA
PEbd + PEbdl	916	4 379	1 243	4 031
PEhd	207	2 133	824	3 252

Devant la concurrence sévère des producteurs arabes, les autres pays s'orientent actuellement

vers des produits spéciaux (copolymères C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, polyéthylène très basse densité...).

## Pour en savoir plus

[1] Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire, vol. 4 : Quelques grands polymères industriels. (GFP), 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex.

[2] F.J. Karol, Studies with high activity catalysts for olefin polymerisation, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1984, 26 (3 et 4), 557-595.

[3] *Advances in Polymer Sciences*, vol. 81 : Catalytic and Radical Polymerization, Springer-Verlag, 1986, 240 p.

[4] L.F. Albright, Process for Major Addition-type Plastics and their Monomers, 2<sup>e</sup> édit., R.E. Krieger, Publ. Co., 1985, 287 p.

[5] J. Boor Jr, Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization. Academic Press, Orlando (Floride), 1979, 670 p.